

15 July 2003

SciFinder

Page: 1

## Bibliographic Information

**Sulfur tetrafluoride derivatives and liquid crystal media for electrooptical display devices.** Kirsch, Peer; Krause, Joachim; Tarumi, Kazuaki. (Merck Patent G.m.b.H., Germany). Ger. Offen. (2000), 38 pp. CODEN: GWXXBX DE 10008505 A1 20001012 Patent written in German. Application: DE 2000-10008505 20000224. Priority: DE 99-19909264. CAN 133:315689 AN 2000:723040 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

## Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
DE 10008505	A1	20001012	DE 2000-10008505	20000224

## Priority Application

DE 1999-19909264	A1	19990303
------------------	----	----------

## Abstract

The title derivs. of the formula  $R_1(A_1Z_1)_nA_2SF_4A_3(Z_2A_4)_mR_2$  ( $R_1, R_2$  = independently from one another H, CN, F, Br, OCHF<sub>2</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, CO<sub>2</sub>H OCN, unsubstituted C1-12 alkyl or C1-12 alkyl substituted with a halogen or CN and contg.  $\geq 1$  CH<sub>2</sub> group or nonadjacent groups replaced by an O, S, CO, 1,4-cyclobutylene, CO<sub>2</sub>, OCO, OCO<sub>2</sub> or CH:CH;  $A_1$ - $A_4$  = independently from one another trans-1,4-cyclohexylene where  $\geq 1$  non-adjacent CH<sub>2</sub> group is replaced by O and/or S and the group may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-phenylene where  $\geq 1$  non-adjacent CH<sub>2</sub> group is replaced by N and the group may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-cyclohexylene that may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-bicyclo[2.2.2]octylene, piperidin-1,4-diyl, naphthalen-2,6-diyl, decahydronaphthalen-2,6-diyl, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-2,6-diyl;  $Z_1, Z_2$  = independently from another CO<sub>2</sub>, OCO, CH<sub>2</sub>O O, OCH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>O, OCF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> CH:CH, acetylenediyl, SF<sub>4</sub> or a bond;  $m, n$  = independently 0, 1 or 2 and  $m + n = 0, 1$  or 2) are described for use as liq. crystal media for electrooptical display devices having a high thermal stability for a high holding ratio and a favorable clearing point. Thus, 4,4'-dipropyldiphenyltetrafluorosulfuran was prepd. which showed a  $\Delta n$  (optical anisotropy) of 0.3 and a  $\Delta \epsilon$  (dielec. anisotropy) of 0.133.





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 08 505 A 1**

②1 Aktenzeichen: 100 08 505.9  
②2 Anmeldetag: 24. 2. 2000  
④3 Offenlegungstag: 12. 10. 2000

⑤1 Int. Cl. 7:  
**C 07 C 323/00**  
C 07 C 323/09  
C 07 D 319/06  
C 09 K 19/06  
G 02 F 1/137  
G 09 F 9/35

DE 100 08 505 A 1

⑥6 Innere Priorität:  
199 09 264. 8 03. 03. 1999  
  
⑦1 Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:  
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Krause,  
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Tarumi, Kazuaki,  
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

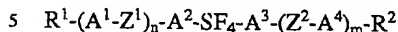
⑤4 Schwefeltetrafluorid -Derivate und flüssigkristallines Medium

⑤7 Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel I  
 $R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-SF_4-A^3-(Z^2-A^4)_m-R^2$   
worin n, m,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $Z^1$  und  $Z^2$  die angegebene Bedeutung aufweisen.


DE 100 08 505 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel I



worin

- 10  $R^1, R^2$  unabhängig voneinander H, -CN, -F, Br, -OCHF<sub>2</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder -OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, CO<sub>2</sub>H, OCN, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind. A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> unabhängig voneinander einen

- 15 a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,  
b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,  
c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,  
d) 1,4-Cyclohexenylene,

- 20 wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,  
Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -SF<sub>4</sub>- oder eine Einfachbindung  
und

- 25 n, m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,  
wobei  
m + n 0, 1 oder 2  
bedeutet.

- Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

- Die Verbindungen der Formel I weisen häufig einen geringen positiven bis stark positiven Wert der dielektrischen Anisotropie auf und können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

- Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

- Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich vor allem durch eine hohe thermische Stabilität aus, die für eine hohe "holding ratio" vorteilhaft ist und zeigen günstige Werte der Klärpunkte.

- 45 Durch geeignete Wahl der Ringlieder und/oder der terminalen Substituenten lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der Formel I in weiten Bereichen variieren. So ist es beispielsweise möglich, Verbindungen der Formel I mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie zu erhalten.

- Flüssigkristalline Medien mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie sind insbesondere für reflektive und transflektive Anwendungen von Bedeutung, d. h. solche Anwendungen, bei denen das jeweilige LCD keine oder nur unterstützende Hintergrundbeleuchtung erfährt.

- 50 Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

- Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

- 60 Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. In enantiomerenreiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Mesophasen.

- Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

- 65 Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische

Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Vor- und nachstehend haben n, m, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommt der Rest A<sup>1</sup> mehrfach vor, so kann er gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen. Dasselbe gilt für alle anderen mehrfach auftretenden Gruppen.

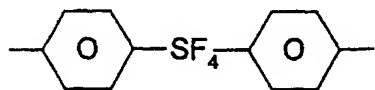
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

W bedeutet das folgende Strukturelement:

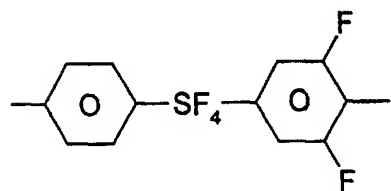


worin A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

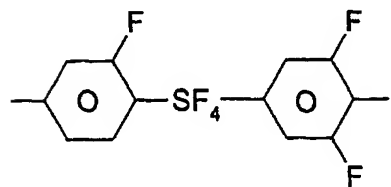
Bevorzugte Bedeutungen der Gruppe W geben die Teilformeln W1 bis W13 wieder:



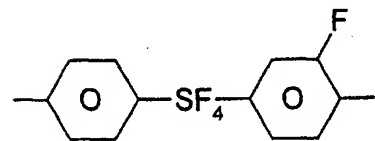
W1



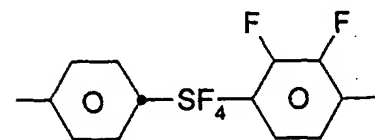
W2



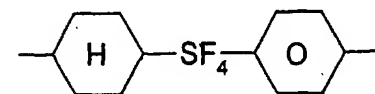
W3



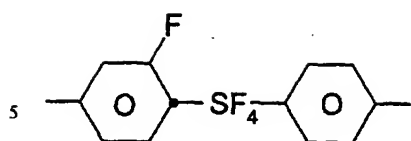
W4



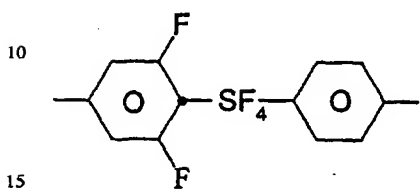
W5



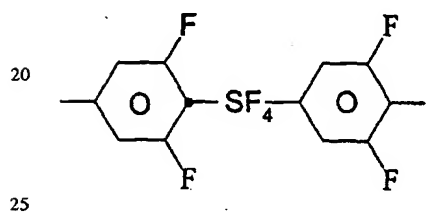
W6



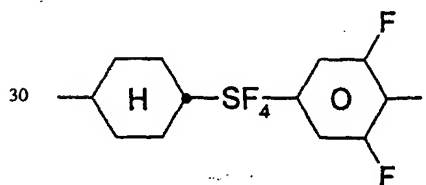
W7



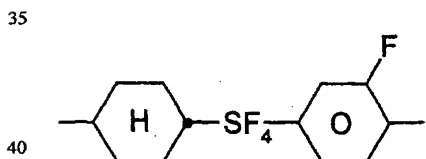
W8



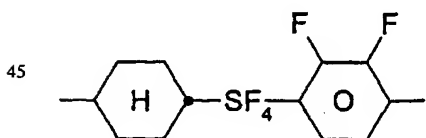
W9



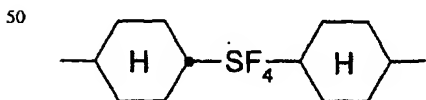
W10



W11



W12



W13

40   
 45   
 50   
 55 Formel I umfaßt neben der Verbindung Ia

$R^1-W-R^2$  Ia

60 die weiteren bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia1 bis Ia34, die neben der Gruppe w einen sechsgliedrigen Ring enthalten:

- $R^1-W-Phe-R^2$  Ia1  
 $R^1-W-CH_2CH_2-Phe-R^2$  Ia2  
 $R^1-W-COO-Phe-R^2$  Ia3  
 $R^1-W-CH=CH-Phe-R^2$  Ia4  
 $R^1-W-C\equiv C-Phe-R^2$  Ia5  
 $R^1-W-Cyc-R^2$  Ia6  
 $R^1-W-CH_2CH_2-Cyc-R^2$  Ia7  
 $R^1-W-COO-Cyc-R^2$  Ia8

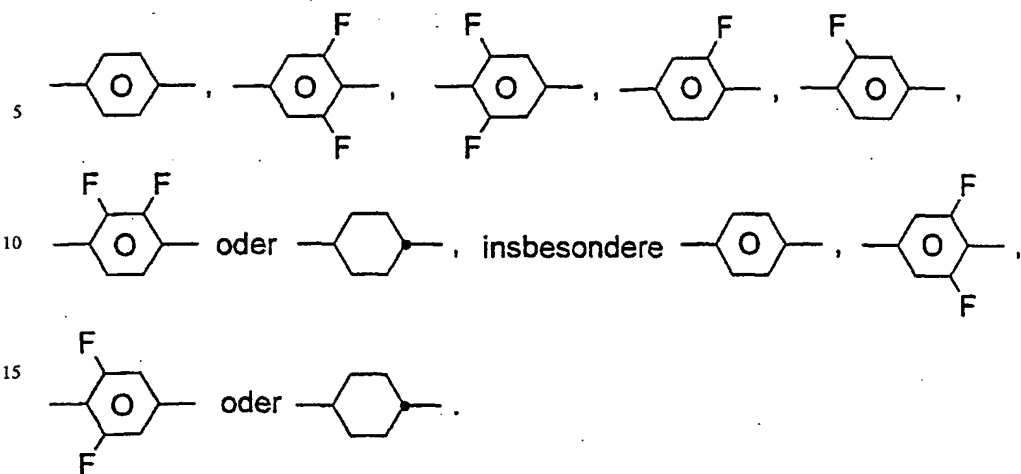
$R^1-W-OOC-Cyc-R^2$	Ia9	
$R^1-W-CH=CH-Cyc-R^2$	Ia10	
$R^1-W-C\equiv C-Cyc-R^2$	Ia11	
$R^1-W-Dio-R^2$	Ia12	
$R^1-W-CH_2CH_2-Dio-R^2$	Ia13	5
$R^1-W-COO-Dio-R^2$	Ia14	
$R^1-W-OOC-Dio-R^2$	Ia15	
$R^1-W-CH=CH-Dio-R^2$	Ia16	
$R^1-W-C\equiv C-Dio-R^2$	Ia17	
$R^1-Phe-W-R^2$	Ia18	10
$R^1-Phe-CH_2CH_2-W-R^2$	Ia19	
$R^1-Phe-COO-W-R^2$	Ia20	
$R^1-Phe-CH=CH-W-R^2$	Ia21	
$R^1-Phe-C\equiv C-W-R^2$	Ia22	
$R^1-Cyc-W-R^2$	Ia23	15
$R^1-Cyc-CH_2CH_2-W-R^2$	Ia24	
$R^1-Cyc-COO-W-R^2$	Ia25	
$R^1-Cyc-OOC-W-R^2$	Ia26	
$R^1-Cyc-CH=CH-W-R^2$	Ia27	
$R^1-Cyc-W-C\equiv C-R^2$	Ia28	20
$R^1-Dio-W-R^2$	Ia29	
$R^1-Dio-CH_2CH_2-W-R^2$	Ia30	
$R^1-Dio-COO-W-R^2$	Ia31	
$R^1-Dio-OOC-W-R^2$	Ia32	
$R^1-Dio-CH=CH-W-R^2$	Ia33	25
$R^1-Dio-C\equiv C-W-R^2$	Ia34	
ferner die ebenfalls bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ib1 bis Ib27, die zusätzlich zur Gruppe W zwei sechsgliedrige Ringe enthalten:		
$R^1-Phe-Phe-W-R^2$	Ib1	
$R^1-Cyc-Phe-W-R^2$	Ib2	30
$R^1-Dio-Phe-W-R^2$	Ib3	
$R^1-Phe-Cyc-W-R^2$	Ib4	
$R^1-Cyc-Cyc-W-R^2$	Ib5	
$R^1-Dio-Cyc-W-R^2$	Ib6	
$R^1-Phe-Dio-W-R^2$	Ib7	35
$R^1-Cyc-Dio-W-R^2$	Ib8	
$R^1-Dio-Dio-W-R^2$	Ib9	
$R^1-W-Phe-Phe-R^2$	Ib10	
$R^1-W-Cyc-Phe-R^2$	Ib11	
$R^1-W-Dio-Phe-R^2$	Ib12	40
$R^1-W-Phe-Cyc-R^2$	Ib13	
$R^1-W-Cyc-Cyc-R^2$	Ib14	
$R^1-W-Dio-Cyc-R^2$	Ib15	
$R^1-W-Phe-Dio-R^2$	Ib16	
$R^1-W-Cyc-Dio-R^2$	Ib17	45
$R^1-W-Dio-Dio-R^2$	Ib18	
$R^1-Phe-W-Phe-R^2$	Ib19	
$R^1-Cyc-W-Phe-R^2$	Ib20	
$R^1-Dio-W-Phe-R^2$	Ib21	
$R^1-Phe-W-Cyc-R^2$	Ib22	50
$R^1-Cyc-W-Cyc-R^2$	Ib23	
$R^1-Dio-W-Cyc-R^2$	Ib24	
$R^1-Phe-W-Dio-R^2$	Ib25	
$R^1-Cyc-W-Dio-R^2$	Ib26	
$R^1-Dio-W-Dio-R^2$	Ib27	55

worin  $R^1$ ,  $R^2$ , Phe, Cyc, Dio und W die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen.

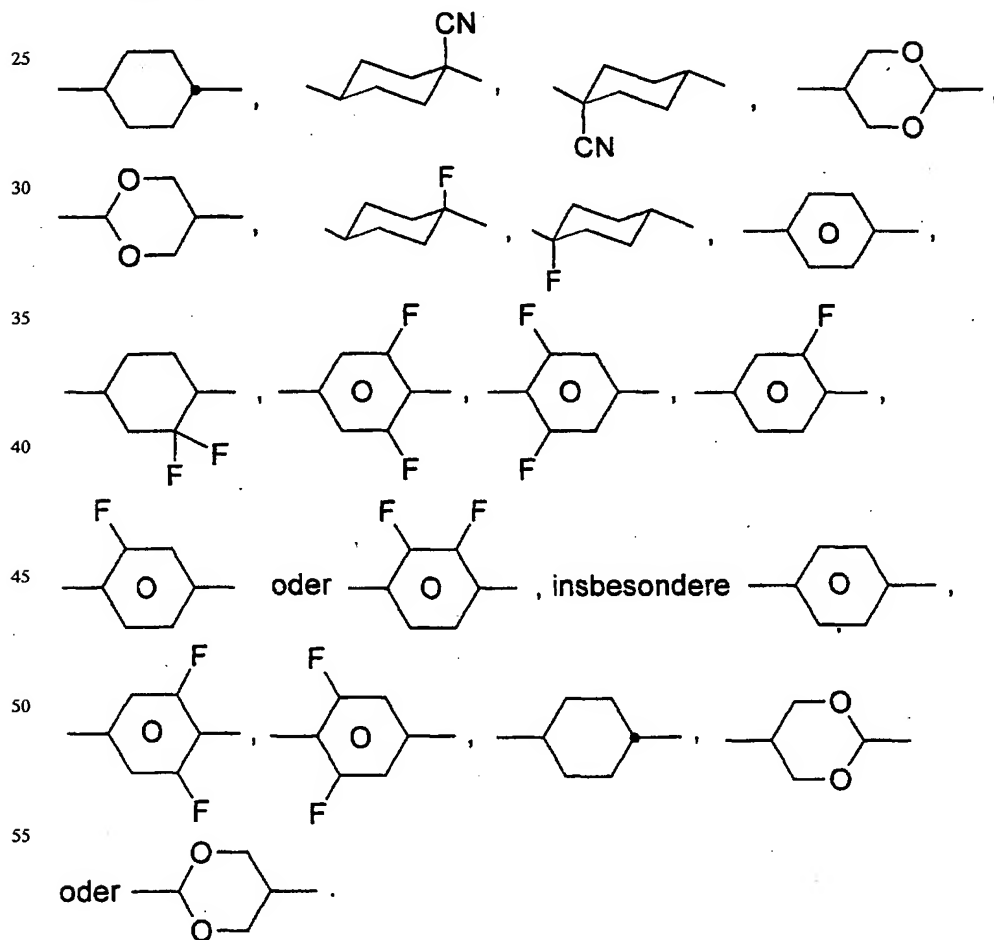
$R^1$  und  $R^2$  bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander -CN, F,  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ ,  $-OCF_2CF_3$ , geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere F,  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ , Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen.

Besonders bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen. 60

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I nimmt m die Bedeutung 0 an, während n 1 oder 0 bedeutet.



20 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> und/oder A<sup>4</sup> ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes Cyclohexan 1,4-diyl bedeutet.  
Vorzugsweise bedeutet A<sup>1</sup> und/oder A<sup>4</sup>

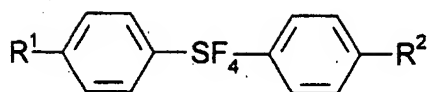


60 Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C≡C-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleichzeitig Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten.

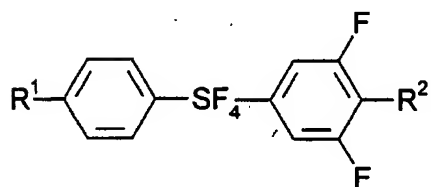
65 Verbindungen der Formel I, die nicht mehr als einen Dioxanring enthalten, stellen ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

Insbesondere sind ferner die Verbindungen der Formeln I1 bis I43 der folgenden Gruppe bevorzugt:



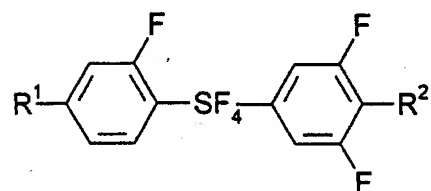
I1

5



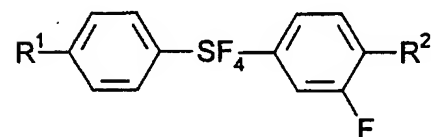
I2

10



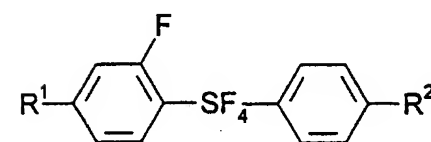
I3

15



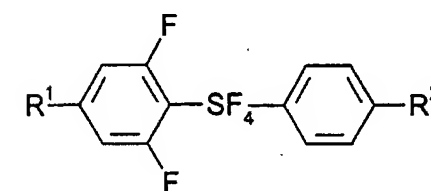
I4

25



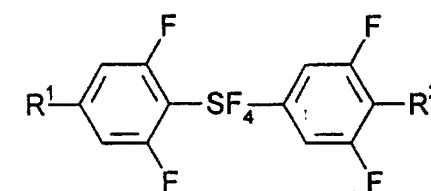
I5

30



I6

40



I7

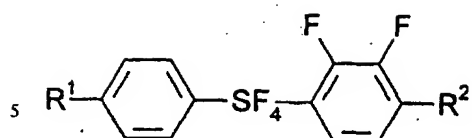
45

50

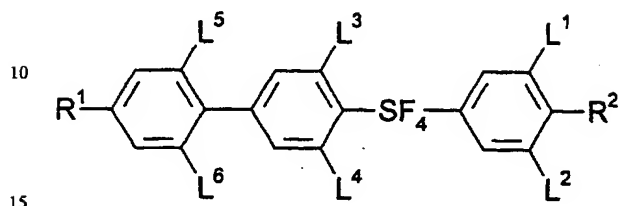
55

60

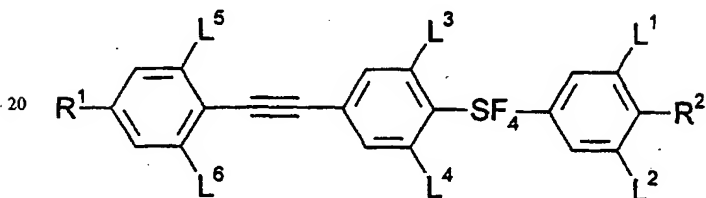
65



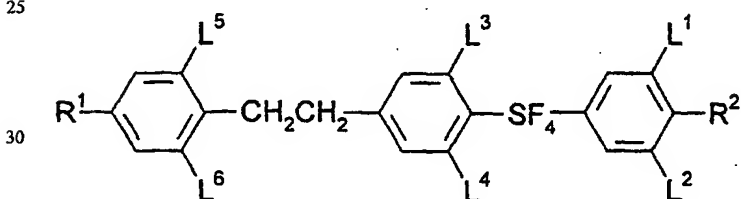
I8



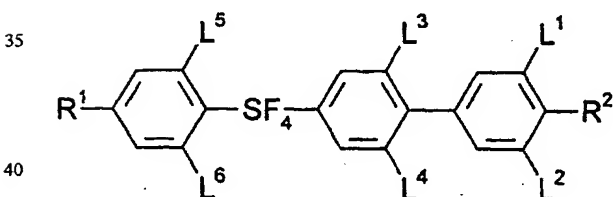
I9



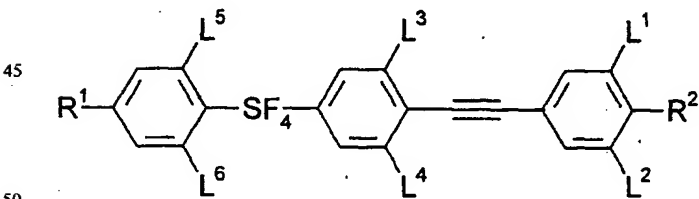
I10



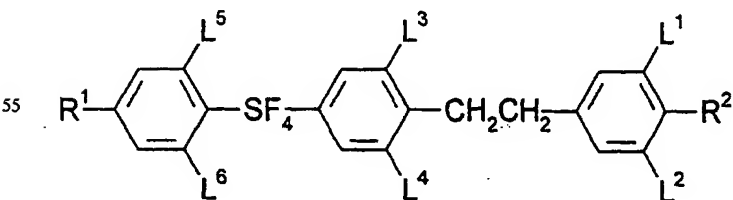
I11



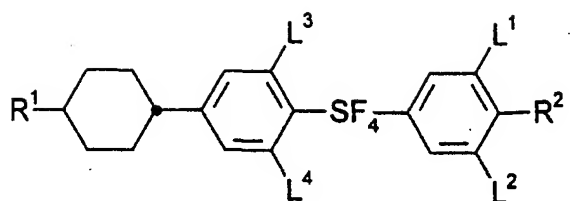
I12



I13

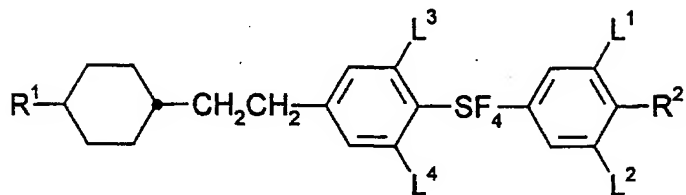


I14



I15

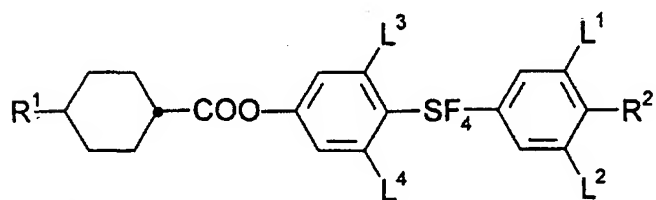
5



I16

10

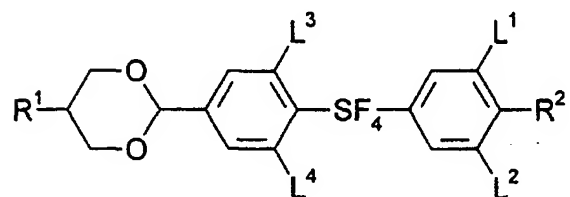
15



I17

20

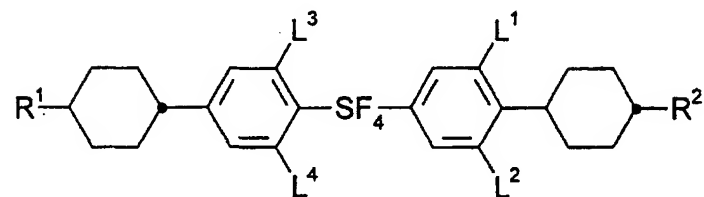
25



I18

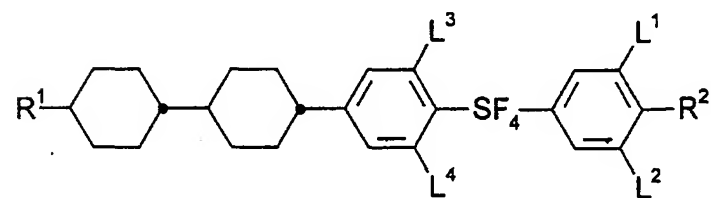
30

35



I19

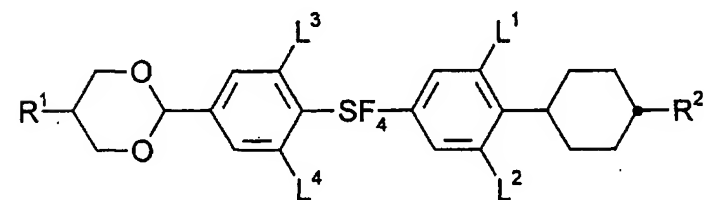
40



I20

45

50

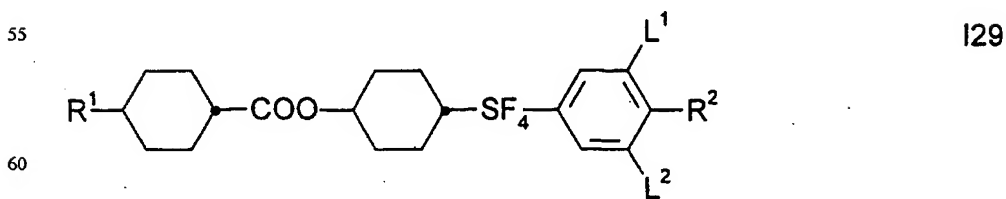
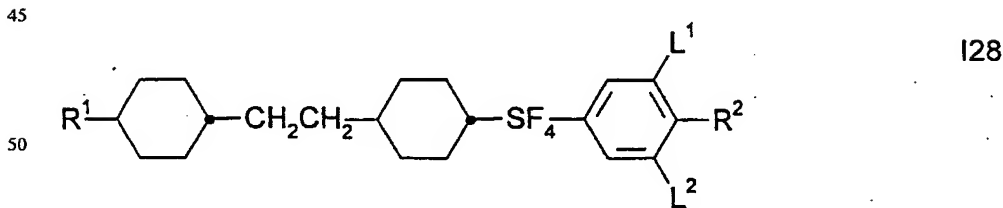
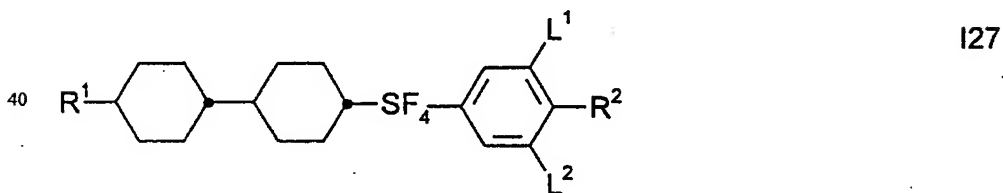
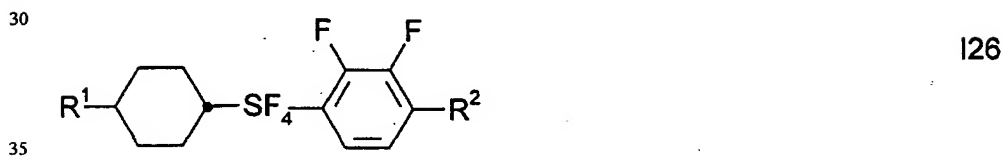
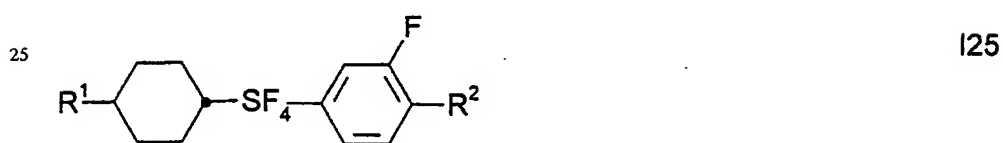
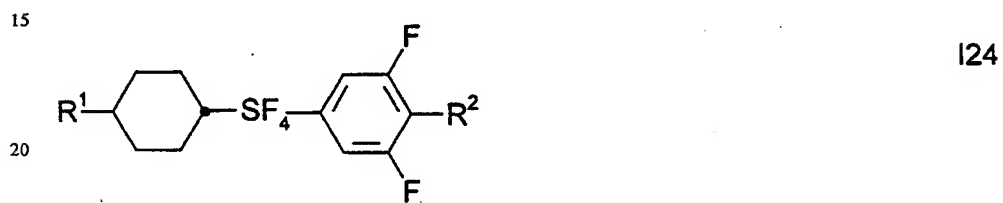
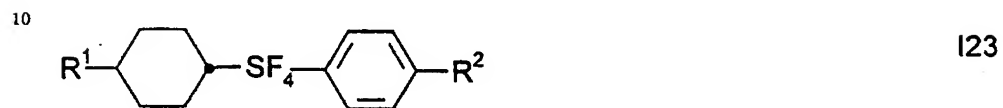
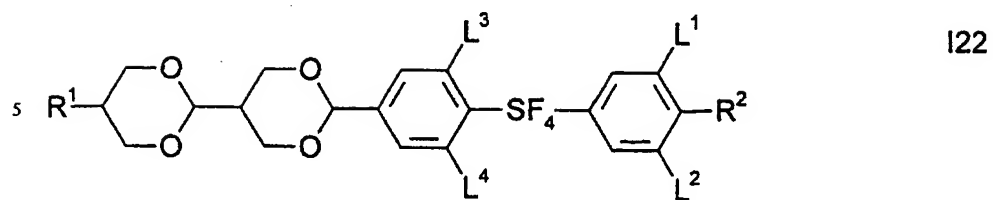


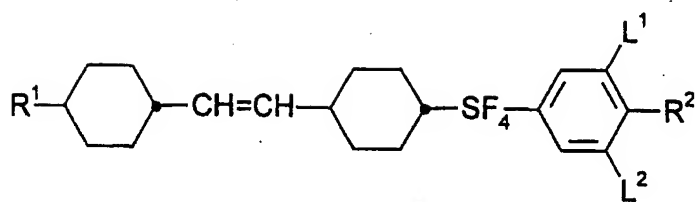
I21

55

60

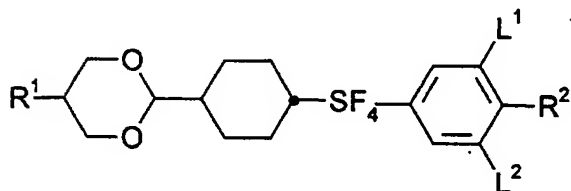
65





I30

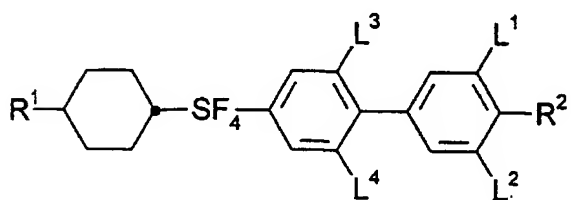
5



I31

10

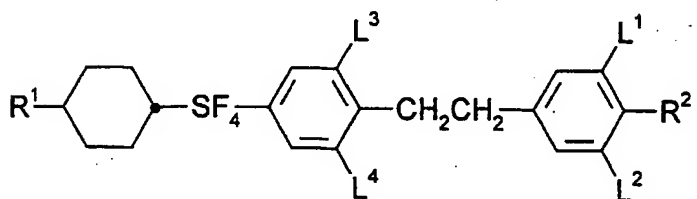
15



I32

20

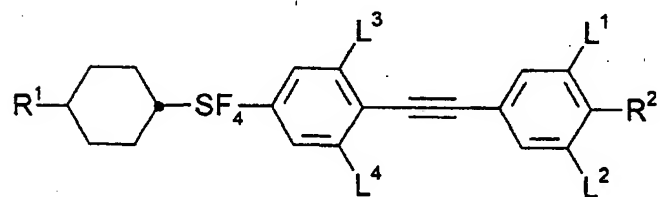
25



I33

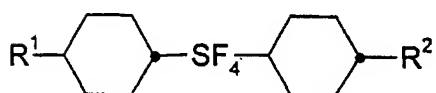
30

35



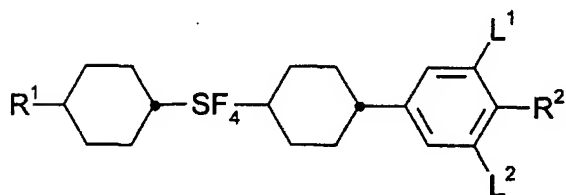
I34

40



I35

45



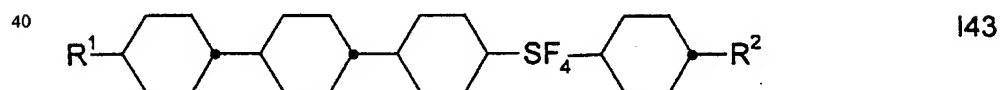
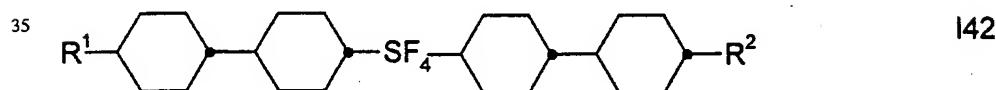
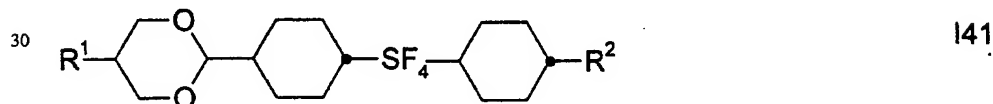
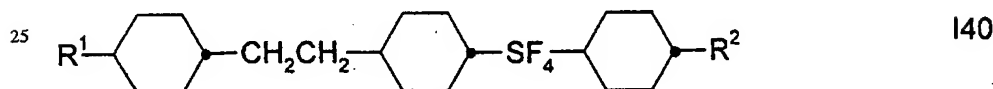
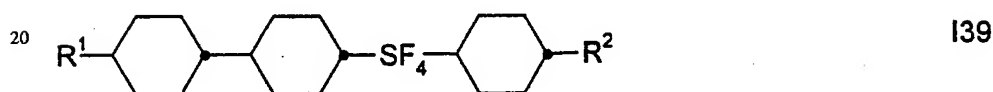
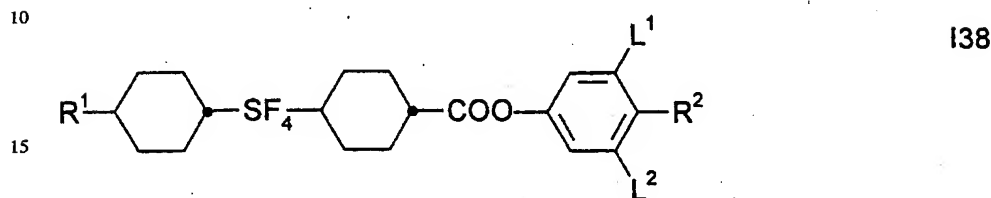
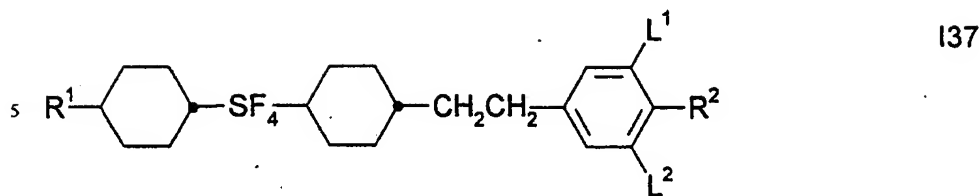
I36

50

55

60

65



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$ ,  $L^5$  und  $L^6$  die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

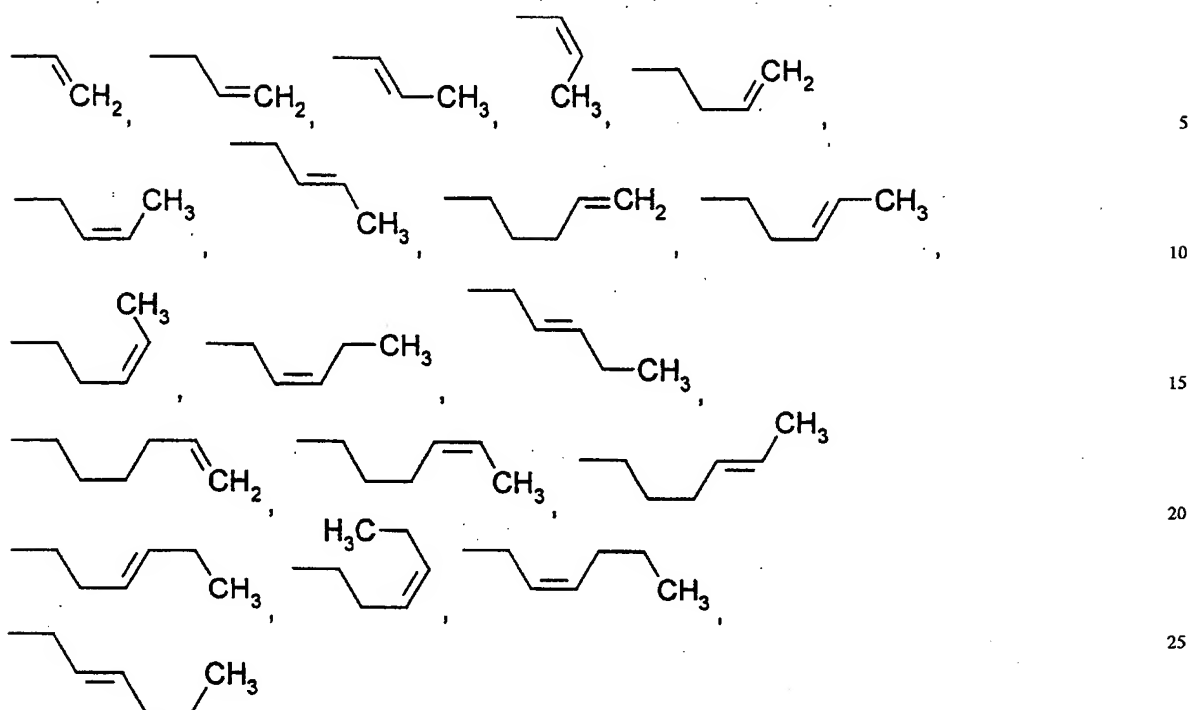
45 Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl.

50 Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $CH_2$ -Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Bevorzugt ist die erste  $CH_2$ -Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so daß der Rest  $R^1$  die Bedeutung Alkoxy erhält und vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy bedeutet.

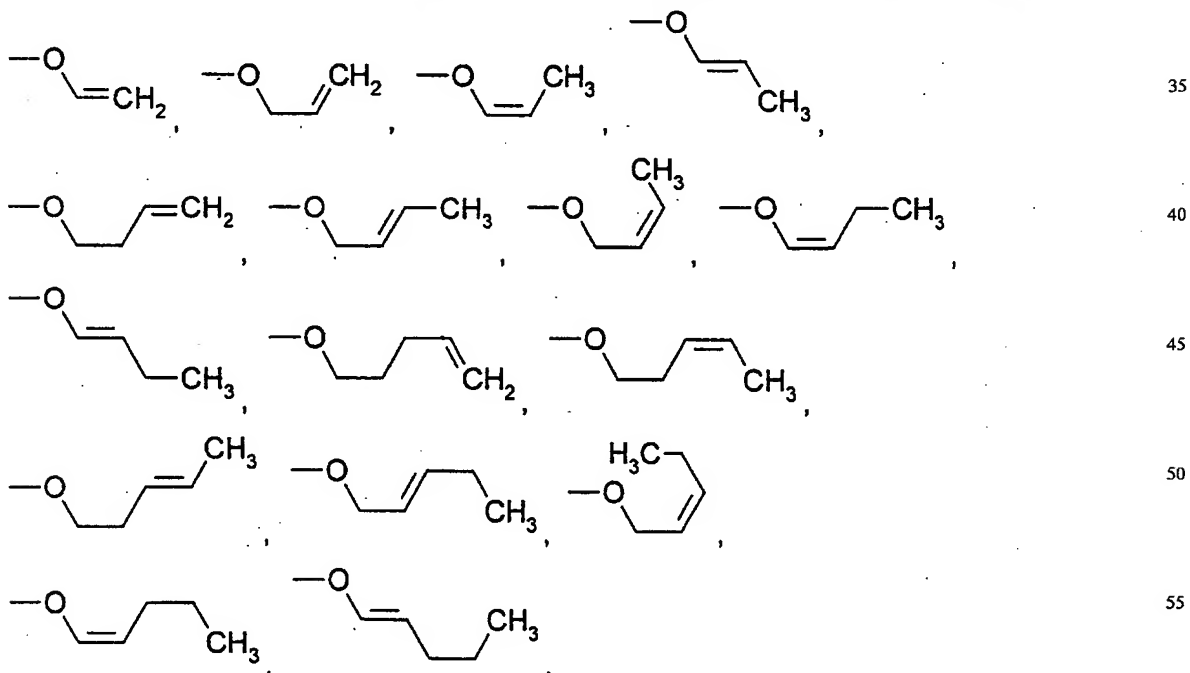
55 Weiterhin kann auch eine  $CH_2$ -Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so daß der Rest  $R^1$  und/oder  $R^2$  vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

60 Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Besonders bevorzugt bedeutet  $R^1$  und/oder  $R^2$  einen Alkenylrest aus der folgenden Gruppe:



Falls R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> einen Alkenyloxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet besonders bevorzugt einen Rest der folgenden Gruppe:



Falls R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls R<sup>1</sup> und/oder R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vor-

zugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

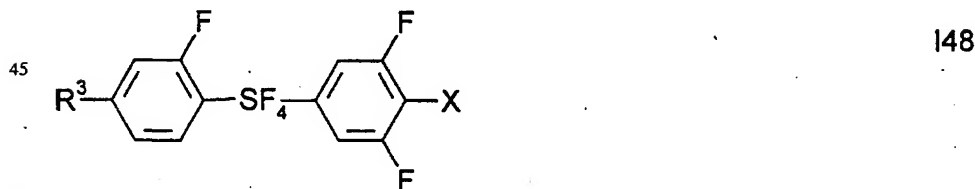
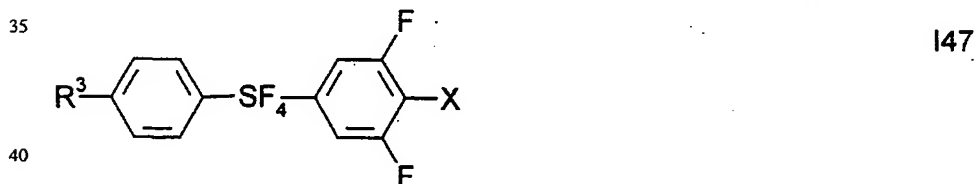
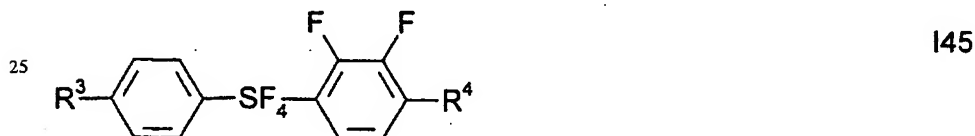
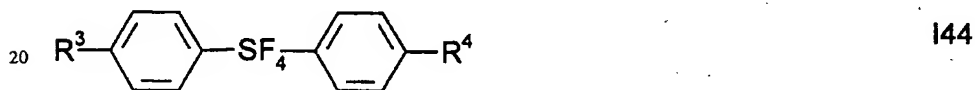
- Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe  $R^1$  und/oder  $R^2$  können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dozierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

- Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste  $R^1$  und/oder  $R^2$  sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

- Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

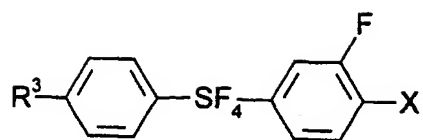
Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I44 bis I84:



55

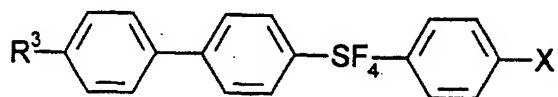
60

65



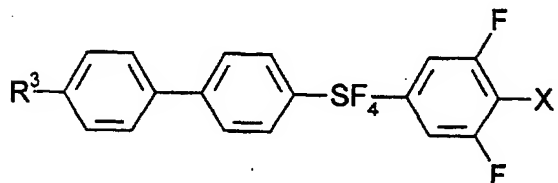
149

5



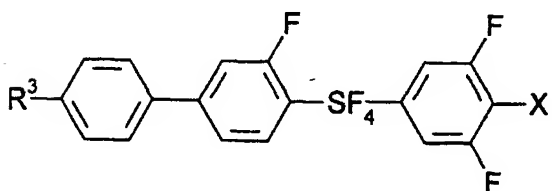
150

10



151

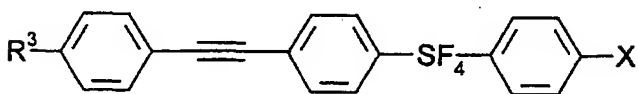
15



152

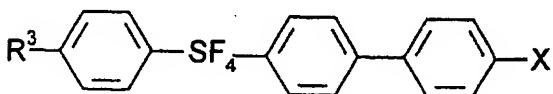
20

25



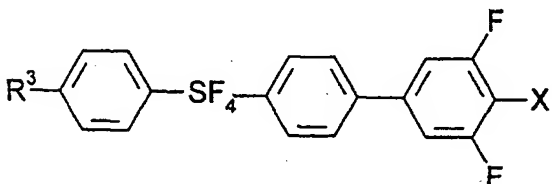
153

30



154

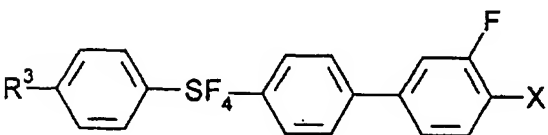
35



155

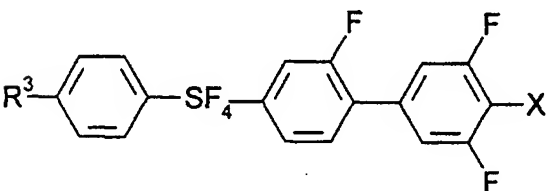
40

45



156

50

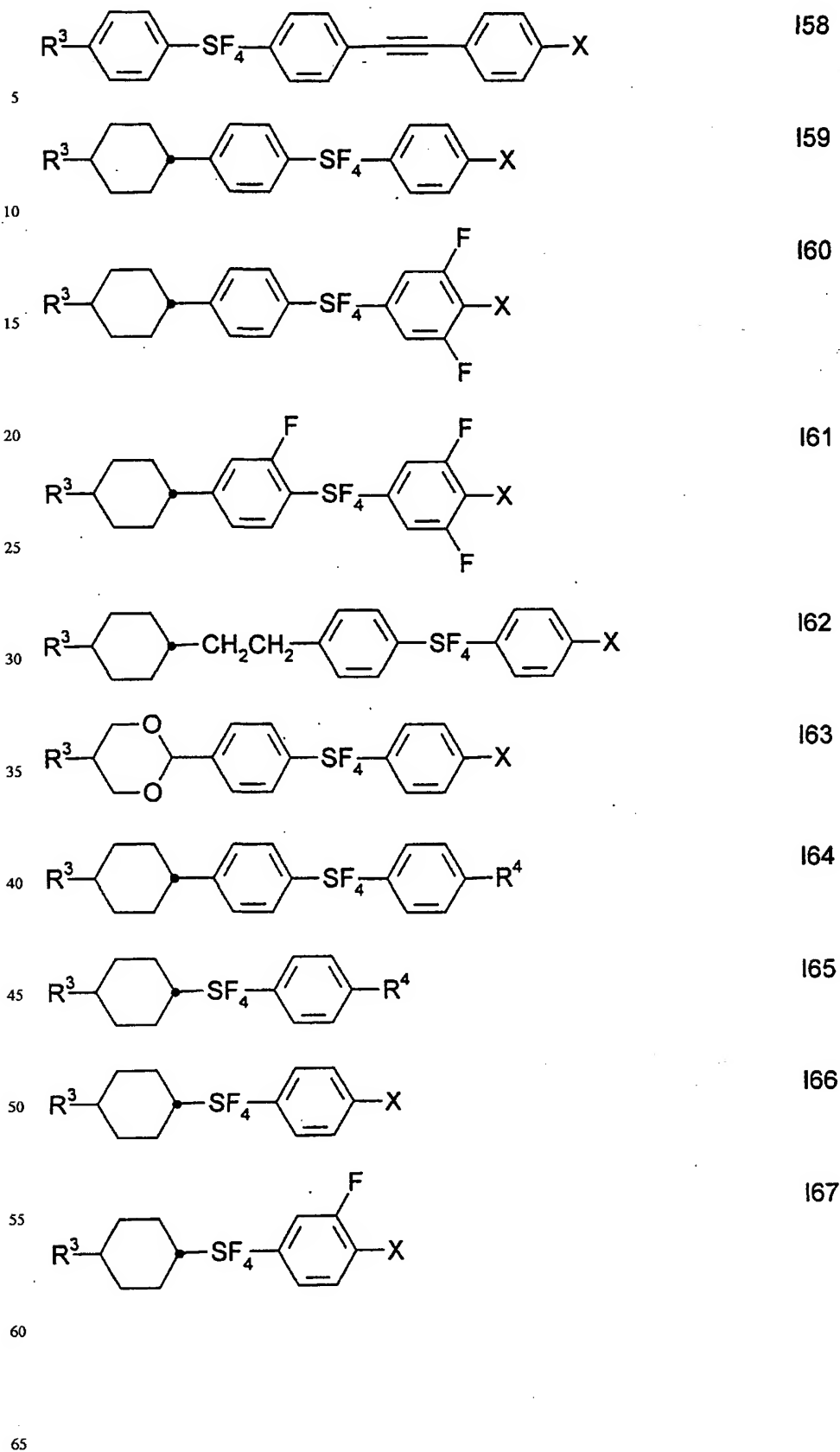


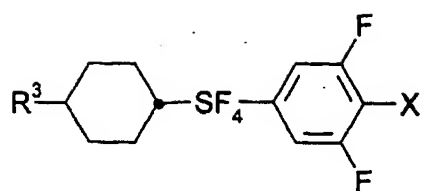
157

55

60

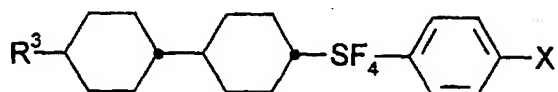
65





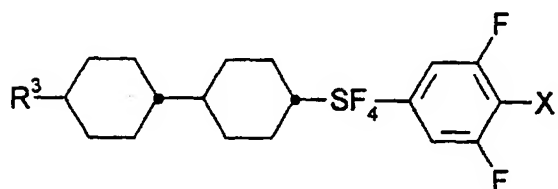
168

5



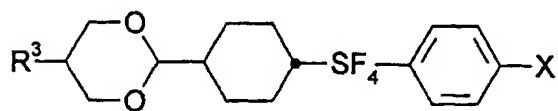
169

10



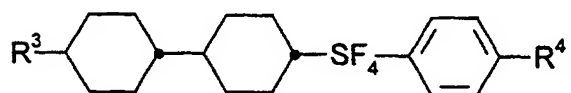
170

15



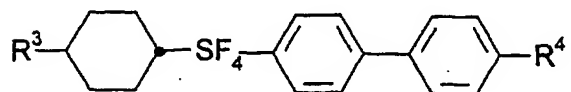
171

25



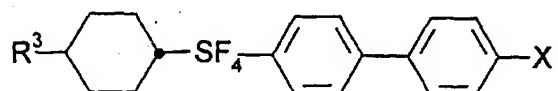
172

30



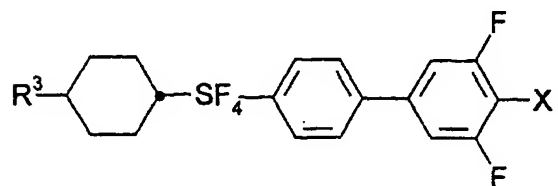
173

35



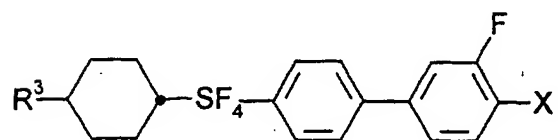
174

40



175

45

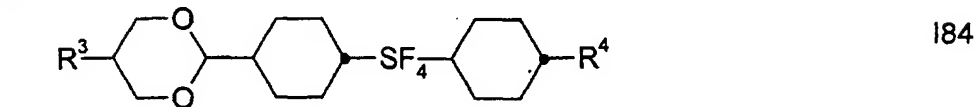
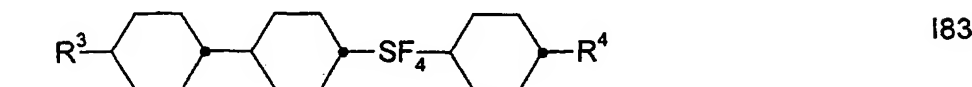
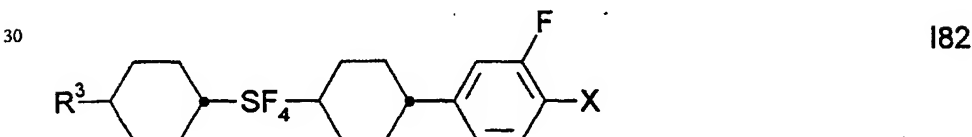
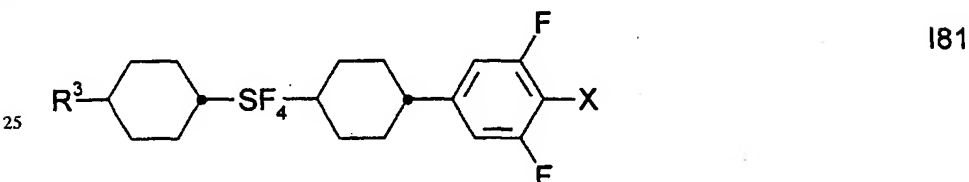
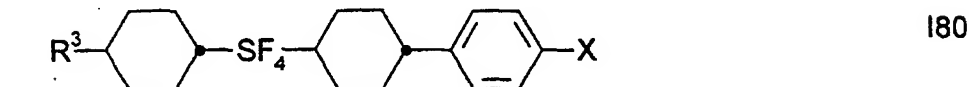
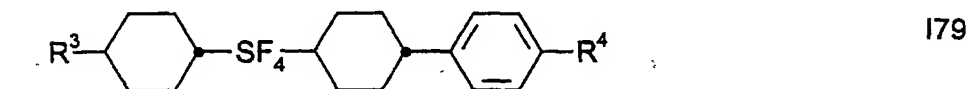
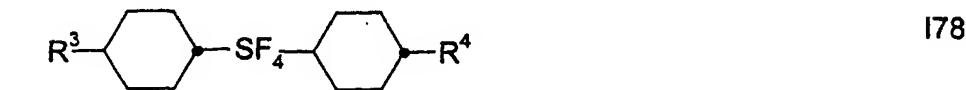
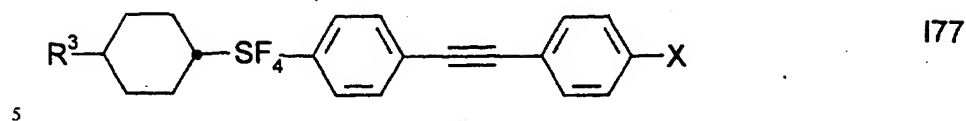


176

55

60

65



45 worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die Bedeutung Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen, insbesondere Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisen.

X bedeutet F, CN, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, insbesondere F, CN, OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub>.

50 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind die der Formeln I44, I47, I51, I52, I57, I62, I63, I64, I67, I72, I75, I78 und I80.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

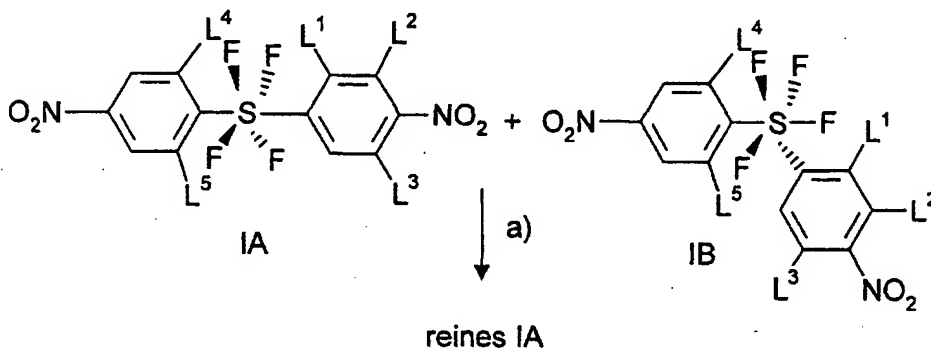
Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

55 Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt erfindungsgemäß in der Weise, daß ein entsprechendes Diphenylsulfan, das kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar ist (z. B. Houben Weyl; Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart) vorzugsweise 4,4'-Dinitrodiphenylsulfan mittels eines geeigneten Fluorierungsreagenz, bevorzugt einer Mischung von Fluor in einem Inertgas, insbesondere von Fluor in Stickstoff oder Argon fluoriert wird. Bevorzugt wird eine 1 Vol.%ige bis 30 Vol.%ige Mischung von Fluor in Inertgas verwendet.

60 Die Fluorierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von -80 bis +80°C, insbesondere bei Temperaturen von -30 bis +30°C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie z. B. Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan und/oder fluorierter Kohlenwasserstoffe.

65 Vorzugsweise wird dabei in Gegenwart von anorganischen Fluoriden wie Alkali- oder Erkalifluoriden fluoriert. Bevorzugt werden Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid oder Cäsiumfluorid verwendet. Bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser-, Alkohol-, HF- und Sauerstoffspuren kann auch auf die Zugabe von anorganischen Fluoriden verzichtet werden. Vorzugsweise wird nach Fluorierung das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gegebenenfalls in einem Lösungsmittel aufgenommen, das das anorganische Fluorid ungelöst zurückläßt. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Chromatographie oder Kristallisation aufgearbeitet.

Bei der Fluorierung des jeweiligen 4,4'-Dinitrodiphenylsulfans entsteht sowohl das trans-Isomere IA als auch das cis-Isomere IB entsprechend dem folgenden Schema:



a) Kat.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C bis RT.

Durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie ist es möglich, die Isomeren zu trennen. Vorzugsweise erfolgt die Chromatographie zur Trennung der Isomeren an Kieselgel, wobei als Eluens ein halogeniertes Lösungsmittel, vorzugsweise Trichlorethylen, verwendet wird.

Bevorzugt erfolgt die Trennung der Isomeren durch Kristallisation aus Kohlenwasserstoffen wie z. B. Toluol oder Nitrilen wie z. B. Acetonitril oder einem halogenierten Lösungsmittel, vorzugsweise Chloroform.

Es ist ebenfalls möglich, das cis-Isomere IB durch Behandlung mit einer Lewis-Säure in das trans-Isomere IA zu überführen. Bevorzugt werden Fluor-haltige Lewis-Säuren eingesetzt, wie z. B. Bortrifluorid,  $\text{AsF}_5$  oder  $\text{SbF}_5$ , insbesondere Bortrifluorid.

Die Isomerisierung erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in der Weise, daß man die Isomerenmischung in einem geeigneten Lösungsmittel löst oder suspendiert und bei Temperaturen von -80 bis +100°C, vorzugsweise -30 bis +50°C, mit einer Lewis-Säure behandelt.

Als Lösungsmittel für die Isomerisierung kommen bevorzugt halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Dichlormethan oder Chloroform in Betracht.

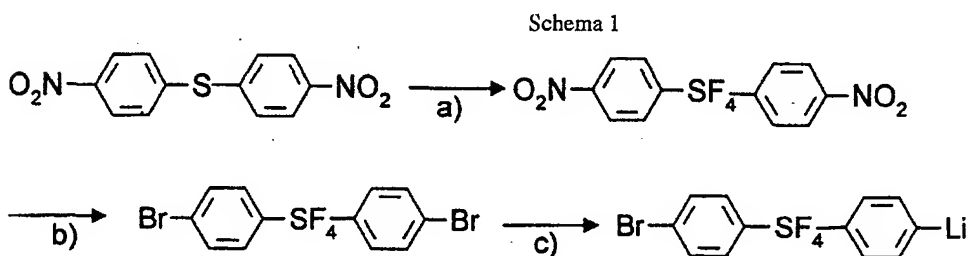
Die terminalen Nitrogruppen der Verbindungen IA und IB können durch literaturbekannte Methoden in die anderen Substituenten der Verbindungen der Formel I umgewandelt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln IA und IB sowie die Isomerisierung der Verbindungen der Formel IB in die Verbindungen der Formel IA ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die Synthese der Verbindungen der Formel I worin  $\text{A}^1$  und/oder  $\text{A}^4$  axial fluoriertes Cyclohexan bedeutet, kann durch Anwendung von Fluorwasserstoff unter Druck oder durch Amin-Fluorwasserstoff-Addukte bewirkt werden (z. B. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Org. Chem. 3, (1938) 26; G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis, (1973) 779; G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. K. S. Prakash, Synthesis (1993) 693).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden:

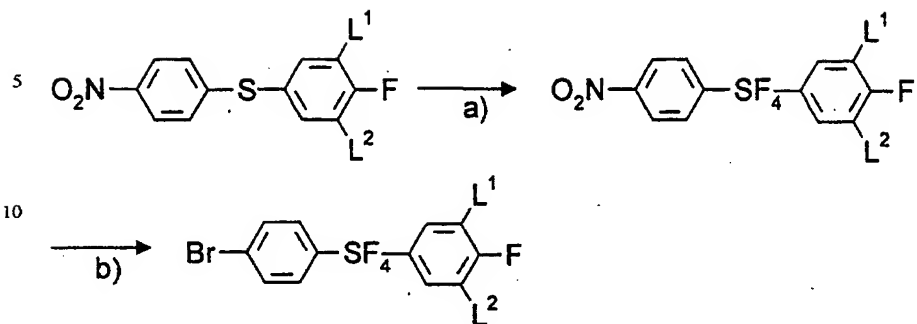


a) 10 %  $\text{F}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , -5 °C.

b) 1.  $\text{H}_2$ , 5 % Pd-C, THF;  
2. HBr,  $\text{NaNO}_2$ , 5 °C;  
3. CuBr;

c) 1 Äquiv. BuLi, THF, -78 °C.

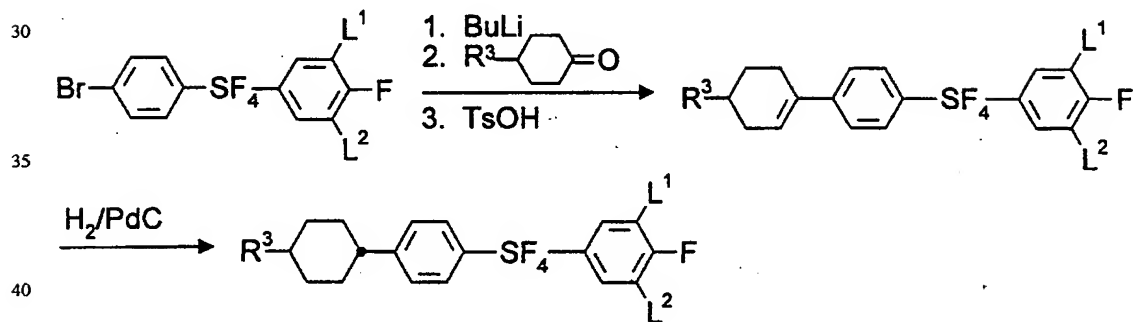
Schema 2



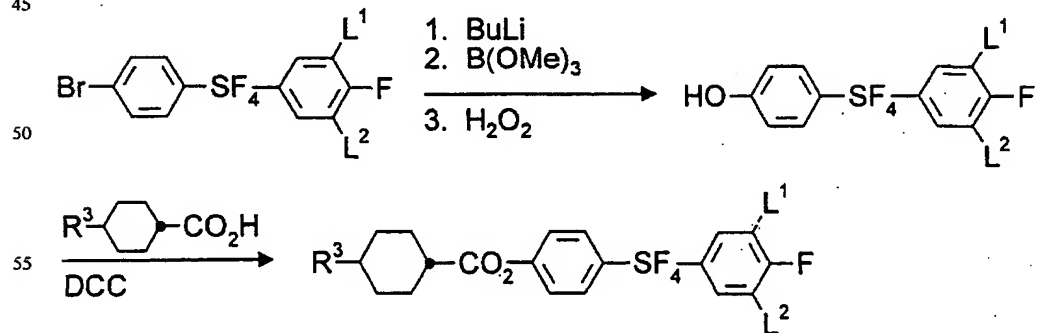
20 a) 10 %  $F_2/N_2$ ,  $CH_3CN$ ,  $-5^\circ C$

b) 1.  $H_2$ , 5 %  $Pd-C$ , THF;  
 2.  $HBr$ ,  $NaNO_2$ ,  $5^\circ C$ ;  
 25 3.  $CuBr$ .

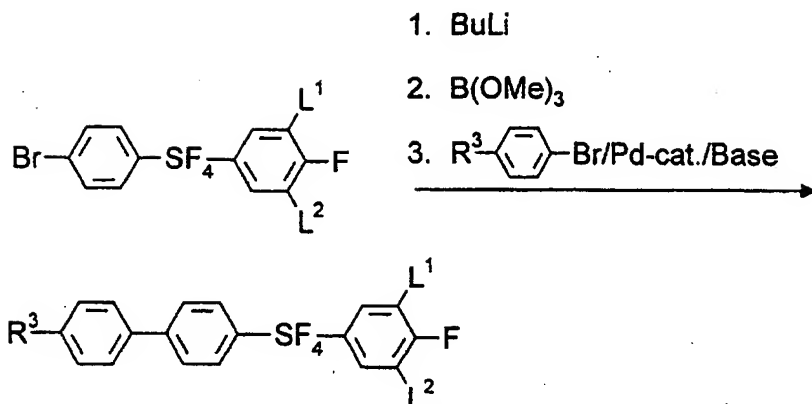
Schema 3



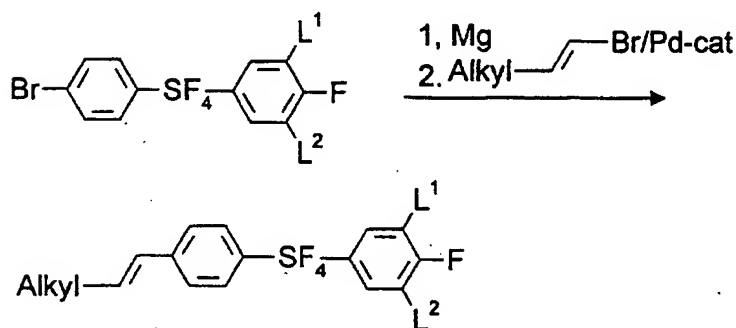
Schema 4



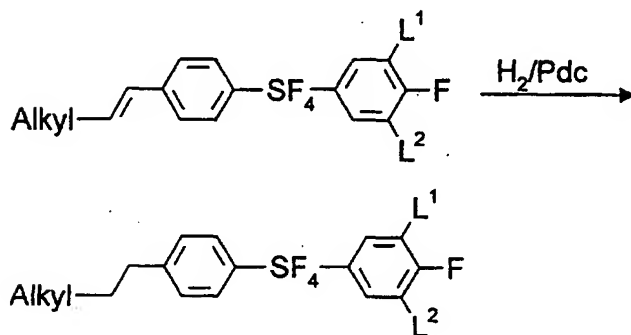
Schema 5



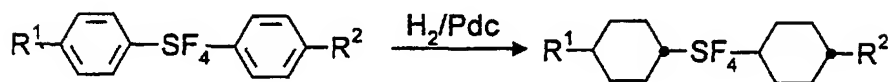
Schema 6



Schema 7



Schema 8



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate,

vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $+250^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+80^{\circ}\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH,  $\text{NaNH}_2$ , NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in das entsprechende Alkalimetallalkoholat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxythan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa  $20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ .

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogen austausch (z. B. nach Org. React. 6, 339-366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise tert-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine  $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa  $0^{\circ}\text{C}$  und etwa  $200^{\circ}\text{C}$  sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa  $80^{\circ}\text{C}$  und  $120^{\circ}\text{C}$ ) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ ) zu den entsprechendenn Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit  $\text{LiAlH}_4$  reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa  $0^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ .

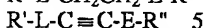
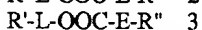
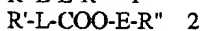
Doppelbindungen können mit  $\text{NaBH}_4$  oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenyle-

ster der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexane, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R'' bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS,  $-(O)_iCH_3-(CH_2)_{k+1}F_kCl$ , wobei i 0 oder 1 und k und 1, 2 oder 3 sind.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder  $-(O)_iCH_3-(CH_2)_{k+1}F_kCl$ , wobei i 0 oder 1 und k und 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub> oder -OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%-90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase.

- 5 Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm 20°C) und  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C).

$\Delta n$ - und  $\Delta \epsilon$ -Werte der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 10% aus der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindung und zu 90% aus dem kommerziell erhältlichen Flüssigkristall ZLI 4792 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

- 10 Die Viskosität (mm<sup>2</sup>/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

- 15 THF Tetrahydrofuran  
KOTBu Kalium-tert.-butylat  
RT Raumtemperatur  
MTB-Ether Methyl-tert.-butylether

## 20 Beispiel 1

### 4,4'-Dinitrodiphenyltetrafluorsulfuran

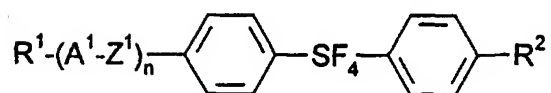
- Eine Suspension von 20 g 4,4'-Dinitrodiphenylsulfan und 50 g NaF (sprühgetrocknet) in trockenem Acetonitril wird auf -10°C gekühlt. Man leitet bis zum Ende der Reaktion (GC- oder HPLC-Kontrolle) einen Strom von 10% Fluor in Stickstoff durch die Lösung, so daß die Temperatur zwischen -5 und +2°C bleibt. Nach Spülen der Lösung mit Stickstoff wird unter Wasserausschluß zur Trockne einrotiert. Der Rückstand wird mehrfach mit heißem CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Phasen werden einrotiert und der Rückstand zweimal aus Acetonitril umkristallisiert (20 g Isomerenmischung elementaranalysenrein; m. p. > 180°C Zers.). Die Trennung der Isomeren kann chromatographisch oder durch Kristallisation geschehen (Trichlorethylen; Kieselgel; trans-Isomeren IA eluiert zuerst) IA: Fp. 249°C Zers.; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 303 K):  $\delta$  = 8.31 (d, 4H, J = 12 HT), 8.42 (d, 4H, J = 12 Hz); <sup>19</sup>F NMR (280 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 303 K):  $\delta$  = 48.1 (s); MS (EI): m/z 352 [M<sup>+</sup>], 333 [M<sup>+</sup>-F], 95 [PhF<sup>-</sup>, basepeak]. IB: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303 K):  $\delta$  = 7.74 (d, 4H, J = 10 Hz), 8.22 (d, 4H, J = 10 Hz); <sup>19</sup>F NMR (280 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303 K):  $\delta$  = 43.5 (t, 2F, J = 99 Hz), 14.4 (t, 2F, J = 99 Hz); MS (EI): m/z = 352 [M<sup>+</sup>], 333 [M<sup>+</sup>-F], 276 (basepeak).





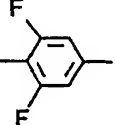
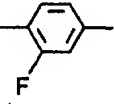
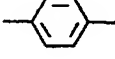
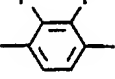

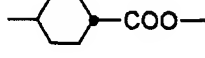
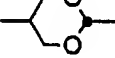
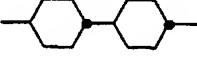
### 35 Isomerisierung der Mischung zum reinen trans-Isomer IA

- 1 g Isomerenmischung (IA/IB 15 : 85) wird in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und unter Wasserausschluß mit 0.1 ml BF<sub>3</sub>-Etherat versetzt. Man läßt auf RT kommen und rührt 30 Min. Die Suspension wird einrotiert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert, wodurch das reine trans-Isomer IA erhalten wird.

Durch nachfolgende Hydrierung und Sandmeyerreaktion wird nach Standardverfahren 4,4'-Dibromdiphenyltetrafluorsulfuran erhalten.

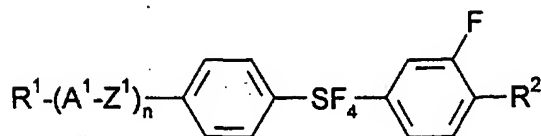
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:


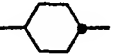
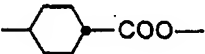
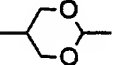



	$R^1$	$(A^1-Z^1)_n$	$R^2$	
(2)	n-Pentyloxy	—	n-Propyl	10
(3)	n-Propyl ( $\Delta\epsilon$ 0.3, $\Delta n$ 0.133)	—	n-Propyl	
(4)	n-Pentyl	—	CF <sub>3</sub>	15
(5)	n-Propyl ( $\Delta\epsilon$ 3.8, $\Delta n$ 0.129)	—	F	
(6)	n-Propyl ( $\Delta\epsilon$ 21, $\Delta n$ 0.190)	—	CN	20
(7)	n-Pentyl		F	
(8)	CN		n-Propyl	25
(9)	F		CHF CF <sub>3</sub>	30
(10)	OCF <sub>3</sub>		n-Propyl	35
(11)	F		n-Propyl	40
(12)	OCHF <sub>2</sub>		n-Propyl	45
(13)	n-Propyl		n-Propyl	
(14)	Ethoxy		Methyl	50
(15)	Hexyloxy		n-Propyloxy	55
(16)	n-Pentyl		n-Propyloxy	60
(17)	n-Propyl		n-Propyl	
(18)	n-Propyl		CN	65

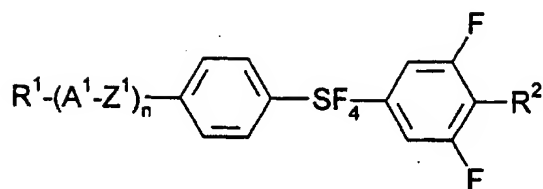
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:




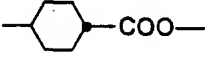
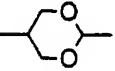
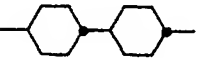
Beispiel 19-28



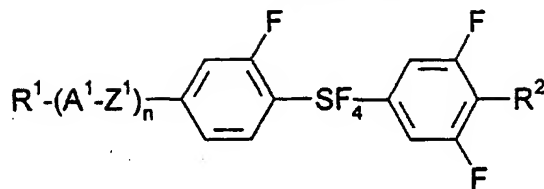
	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>
15	(19) n-Pentyloxy	—	F
	(20) n-Propyl	—	OCF <sub>3</sub>
20	(21) n-Pentyl	—	OCF <sub>3</sub>
	(22) Ethoxy	—	F
	(23) n-Pentyl	—	CN
25	(24) n-Pentyl		F
30	(25) n-Hexyloxy		CN
	(26) n-Pentyl		F
35	(27) n-Propyl		OCF <sub>3</sub>
40	(28) n-Propyl		CN

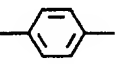

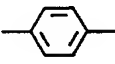
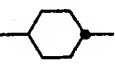
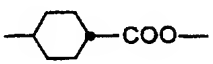
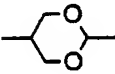
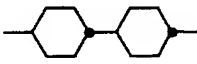
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:



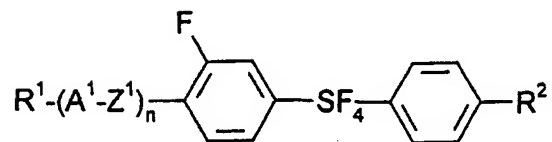
	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	
(29)	n-Pentyloxy	—	F	15
(30)	n-Propyl	—	OCF <sub>3</sub>	
(31)	n-Pentyl	—	OCF <sub>3</sub>	
(32)	Ethoxy	—	F	20
(33)	n-Pentyl	—	OCHF <sub>2</sub>	
(34)	n-Pentyl		F	25
(35)	n-Pentyl		CN	
(36)	n-Hexyloxy		F	30
(37)	n-Pentyl		OCF <sub>3</sub>	35
(38)	n-Propyl		F	40
(39)	n-Propyl		CN	





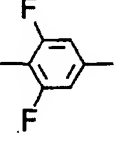
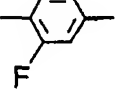
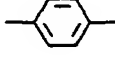
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:



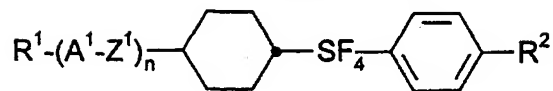
	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>
15	(40) n-Pentyloxy	—	F
	(41) n-Propyl	—	OCF <sub>3</sub>
	(42) n-Pentyl	—	OCF <sub>3</sub>
20	(43) Ethoxy	—	F
	(44) n-Pentyl	—	CN
25	(45) n-Pentyl		F
	(46) n-Butyl		CN
30	(47) n-Propyl		OCF <sub>3</sub>
35	(48) n-Hexyloxy		CN
	(49) n-Pentyl		OCF <sub>3</sub>
40	(50) n-Propyl		OCHF <sub>2</sub>
45	(51) n-Propyl		CN


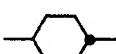
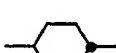
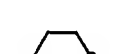
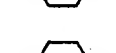
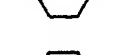
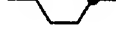
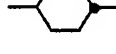
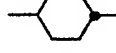
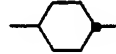
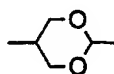
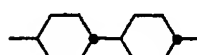
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:



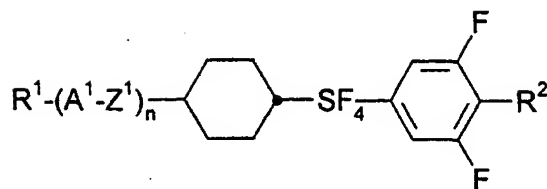
	$R^1$	$(A^1-Z^1)_n$	$R^2$	
(52)	n-Pentyl		F	15
(53)	CN		n-Propyl	
(54)	F		n-Propyloxy	20
(55)	OCF <sub>3</sub>		n-Propyl	25
(56)	F		n-Propyl	30
(57)	OCHF <sub>2</sub>		n-Propyl	35
(58)	n-Propyl		n-Propyl	40

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:



	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>
(59)	n-Pentyloxy	—	n-Propyl
(60)	n-Propyl	—	OCF <sub>3</sub>
(61)	n-Pentyl	—	CF <sub>3</sub>
(62)	Ethoxy	—	F
(63)	n-Pentyl	—	n-Pentyloxy
(64)	n-Pentyl		F
(65)	Ethyl		CN
(66)	n-Propyloxy		OCF <sub>3</sub>
(67)	n-Butyl		OCHF <sub>2</sub>
(68)	n-Pentyl		n-Propyl
(69)	Methyl		n-Propyl
(70)	n-Propyl		n-Propyl
(71)	Ethoxy		Methyl
(72)	Hexyloxy	 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	F
(73)	n-Pentyl	 COO—	CN
(74)	n-Propyl		n-Propyl
(75)	n-Propyl		n-Propyl

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

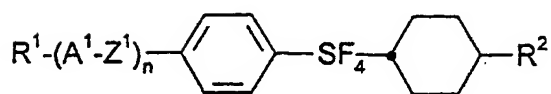






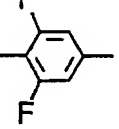
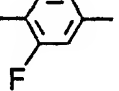

	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	
(76)	n-Propyl (Δε 10.5, Δn 0.102)	—	F	15
(77)	n-Pentyl	—	OCF <sub>3</sub>	20
(78)	Ethoxy	—	F	
(79)	n-Pentyl		F	25
(80)	Ethyl		CN	
(81)	n-Propyloxy		OCF <sub>3</sub>	30
(82)	n-Butyl		OCHF <sub>2</sub>	
(83)	n-Pentyl		CN	35
(84)	Methyl		F	40
(85)	n-Propyl		F	
(86)	Hexyloxy		F	45
(87)	n-Pentyl		CN	50
(88)	n-Propyl		n-Propyl	

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten: 55

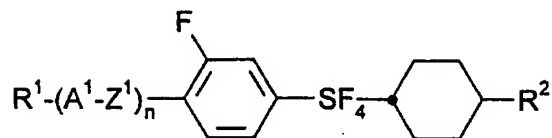
60

65



	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>
(89)	OCHF <sub>2</sub>		n-Pentyloxy
(90)	CN		n-Propyl
(91)	F		n-Butyl
(92)	OCF <sub>3</sub>		n-Propyl
(93)	F		n-Propyl
(94)	OCHF <sub>2</sub>		n-Propyl
(95)	n-Propyl		n-Propyl

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:



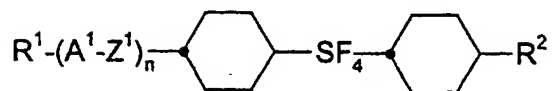
	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	
(96)	n-Pentyloxy	—	n-Propyl	5
(97)	n-Propyl	—	n-Pentyl	10
(98)	CN	—	Ethyl	15
(99)	F	—	Methyl	20
(100)	OCF <sub>3</sub>	—	n-Pentyloxy	
(101)	OCHF <sub>2</sub>		n-Pentyloxy	25
(102)	CN		n-Butyl	
(103)	F		n-Butyl	30
(104)	OCF <sub>3</sub>		n-Propyl	35
(105)	F		n-Propyl	40
(106)	OCHF <sub>2</sub>		n-Propyl	45
(107)	n-Propyl		n-Propyl	50

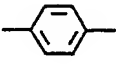
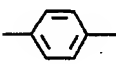
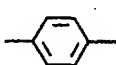
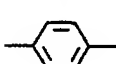
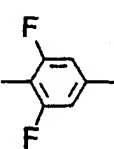
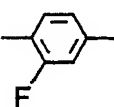
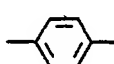
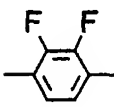
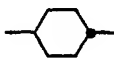
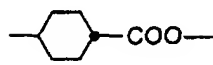
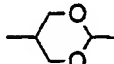
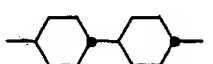
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

55

60

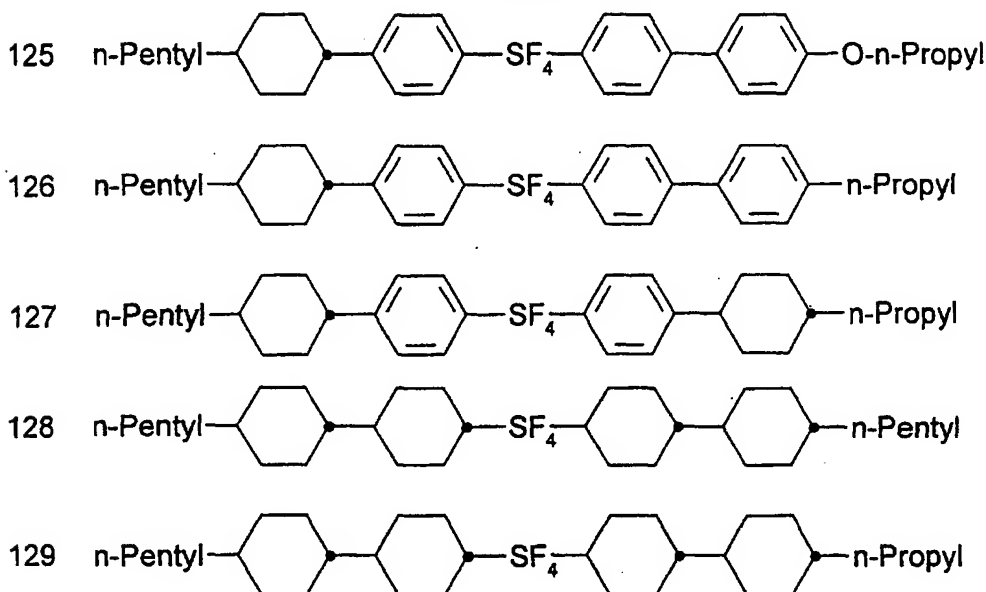
65



	R <sup>1</sup>	(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>
5	(108) n-Pentyloxy	—	n-Propyl
10	(109) n-Propyl (Δε 0.2, Δn 0.048)	—	n-Propyl
15	(110) n-Pentyl	—	n-Propyloxy
20	(111) Ethoxy	—	n-Propyl
25	(112) n-Pentyl	—	n-Pentyloxy
30	(113) n-Pentyl		n-Butyl
35	(114) CN		n-Propyl
40	(115) F		n-Pentyloxy
45	(116) OCF <sub>3</sub>		n-Propyl
50	(117) F		n-Propyl
55	(118) OCHF <sub>2</sub>		n-Propyl
60	(119) n-Propyl		n-Propyl
65	(120) Ethoxy		Methyl
	(121) Hexyloxy		n-Propyloxy
	(122) n-Pentyl		n-Propyloxy
	(123) n-Propyl		n-Propyl
	(124) n-Propyl		Ethyl

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

## Beispiel 125-129




## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der Formel I



worin

$R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander H, -CN, -F, Br, -OCHF<sub>2</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder -OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, CO<sub>2</sub>H, OCN, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, , -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind.

$A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  unabhängig voneinander einen

- trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- 1,4-Phenylenelement, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- 1,4-Cyclohexenylen,

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

$Z^1$ ,  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -SF<sub>4</sub>- oder eine Einfachbindung

und

$n$ ,  $m$  unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

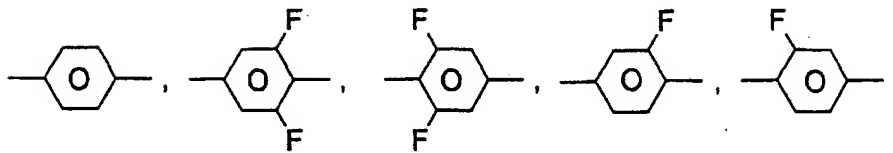
wobei

$m + n$  0, 1 oder 2

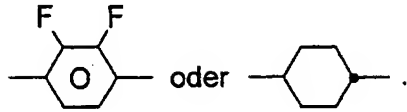
bedeutet.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gruppe  $A^2$  und  $A^3$  unabhängig voneinander eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:

5



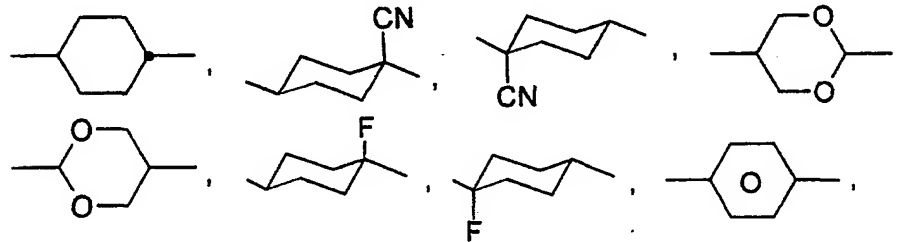
10



15

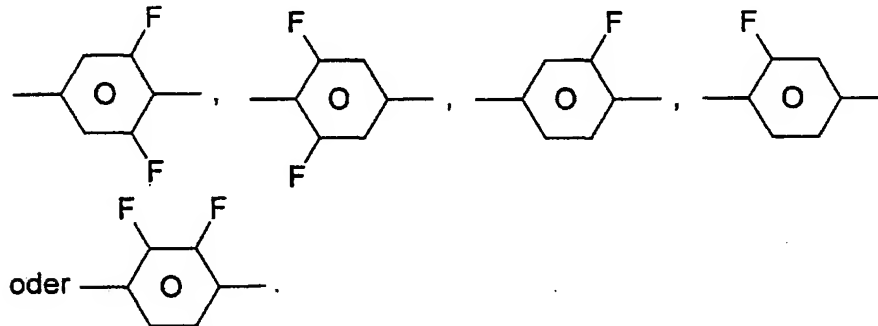
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet, daß die Gruppe A<sup>1</sup> und A<sup>4</sup> unabhängig voneinander eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:

20



25

30



35

40

4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> -CN, F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeuten.

45

5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß m die Bedeutung 0 aufweist, während n 1 oder 0 bedeutet.

6. Verbindungen der Formel I nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C≡C-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung bedeuten.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 bis 6 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

8. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

50

9. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

10. Reflektives oder transflektives Flüssigkristall Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

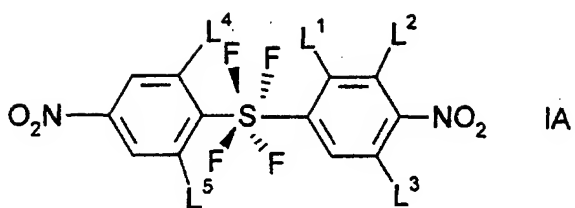
11. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

55

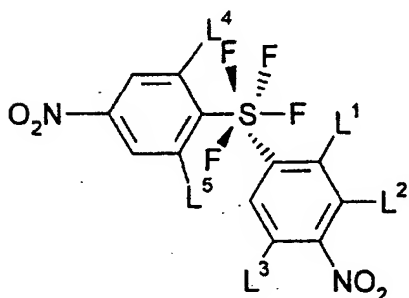
12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln IA und IB

60

65



IA



IB

worin L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> H oder F bedeuten, durch Fluorierung eines entsprechenden 4,4'-Dinitrodiphenylsulfans.

13. Verfahren zur Umwandlung der Verbindung der Formel IB in die Verbindung der Formel IA durch Behandlung mit Lewis-Säuren.

- Leerseite -